

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg/Pr.

Pyrogene Kohlenwasserstoffsynthesen im Abschreckrohr, III

Von **Robert Schwarz**

Nach Versuchen von **Dietrich Pflugmacher** und **Margot Ruhnke**

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 31. August 1942)

In der ersten Mitteilung¹⁾ über diesen Gegenstand haben wir eine als „Abschreckrohr“ bezeichnete Apparatur beschrieben, mit deren Hilfe u. a. die pyrogene Reaktion des Acetylen untersucht und eine Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe dargestellt wurde. Es ergab sich hierbei, daß Menge und Zusammensetzung des Kondensats sich nicht wesentlich von dem von früheren Autoren (Berthelot, R. Meyer u. a.) bei ähnlichen pyrogenen Synthesen in einfachen glühenden Röhren erhaltenen „Acetyleneer“ unterschied. Immerhin konnte bereits damals ein Einfluß von Strömungsgeschwindigkeit und Fremdgas auf die Ausbeute an hoch und niedrig siedenden Anteilen erkannt werden. Dies Ergebnis war der Anlaß, den Einfluß verschiedener Versuchsbedingungen genauer zu verfolgen und, wenn möglich, eine Lenkung der Reaktion im Sinne der Erhöhung der Ausbeute an besonders wertvollen Bestandteilen zu versuchen. Es hat sich gezeigt, daß dieses Ziel erreichbar ist, daß insbesondere Katalysatoren im Stande sind, die Acetylenkondensation zu beeinflussen, in eine bestimmte Richtung zu führen und die Entstehung beachtlicher Mengen solcher Kohlenwasserstoffe zu bewirken, die sonst nur in geringer oder verschwindender Menge auftreten.

¹⁾ R. Schwarz u. D. Pflugmacher, J. prakt. Chem. [2] **156**, 205 (1940); 2. Mitt. J. prakt. Chem. [2] **158**, 1 (1941).

1. Der Einfluß von Temperatur, Fremdgas, Druck und Strömungsgeschwindigkeit

Über diese Variablen kann in aller Kürze folgendes berichtet werden: Die pyrogene Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Acetylen ist an das Temperaturgebiet von 550—1000° gebunden. Unterhalb 500° tritt überhaupt keine Reaktion ein, oberhalb 1050° zersetzt sich das Acetylen unter Rußbildung quantitativ. Das Optimum für die Bildung von Benzol und anderen zwischen 80 und 150° liegenden Kohlenwasserstoffen (Leichtöl) liegt bei 690—750°. Oberhalb 800° entstehen viel Naphthalin und höhere Kohlenwasserstoffe (Mittel- und Schweröl). Für die weiter unten beschriebenen Versuche wurde stets die für die Ausbildung des Leichtöls günstige Temperatur von 750° angewendet.

Der Zusatz eines indifferenten Fremdgases wie Kohlendioxyd oder Wasserstoff wirkt sich ebenfalls im Sinne der bevorzugten Bildung von Leichtöl aus und erhöht auch bei der Temperatur von 750° dessen Ausbeute beträchtlich. Als Beleg hierfür seien folgende Zahlen angegeben: Bei gleicher Temperatur und gleicher Strömungsgeschwindigkeit besteht das Kondensat bei unverdünntem Acetylen aus 11% Leichtöl und 89% Mittelöl, bei Verdünnung mit Kohlendioxyd im Verhältnis 1:1 aus 40% Leichtöl und 60% Mittelöl. Die Erscheinung läßt sich so verstehen, daß im unverdünnten Gase der Zusammenstoß der reaktionsfähigen Moleküle sehr viel häufiger ist und daher die Bildung komplizierterer höherer Kohlenwasserstoffe begünstigt wird. In verd. Gase werden die primären Reaktionsprodukte durch Kondensation an der kalten Wand schnell den Folgereaktionen entzogen.

Wenn diese Deutung richtig ist, so muß unter stark vermindertem Druck die Ausbeute an Kondensat überhaupt und speziell die an höheren Kohlenwasserstoffen stark zurückgehen. Ein dahingehender Versuch, bei dem das Acetylen der pyrogenen Reaktion unter dem Druck von etwa 60 mm Hg unterworfen wurde, gab in der Tat das erwartete Ergebnis und damit eine Bestätigung der Theorie. Es wurden bei ihm nämlich nur 3,7% Kondensat erhalten, und in diesem war das

Verhältnis von Leichtöl zu Mittelöl nach 78:6% verschoben (Versuch Nr. 3 der Tab. 1).

Was die Strömungsgeschwindigkeit betrifft, so wurde unter den bei uns vorliegenden apparativen Bedingungen das Optimum bei einer Geschwindigkeit von 4 Liter/Stunde ermittelt.

2. Der Einfluß von Katalysatoren

Will man in dem Abschreckrohr mit Katalysatoren arbeiten, so ergeben sich folgende Möglichkeiten: Man kann entweder den Silitheizstab mit einem Fremdmaterial umgeben und auf diese Weise die heiße, aus Siliciumcarbid bestehende Reaktionsfläche gegen eine solche aus einem anderen Material austauschen, oder aber den Raum zwischen dem Silitstab und der gekühlten Wand mit einer Trägermasse ausfüllen. Das erste Verfahren wurde dadurch zu verwirklichen versucht, daß man den Silitstab mit einer Asbestschnur umwickelte, die mit dem Katalysator überzogen war. Es zeigte sich jedoch, daß die stark reduzierende Wirkung des heißen Silitstabes sowohl den Asbest als auch den Katalysator zersetzte und unbrauchbar machte. Es blieb noch die Möglichkeit, den Silitstab mit einem Rohr aus einem nichtleitenden feuerbeständigen Material gasdicht zu umgeben und so eine neuartige Heizfläche zu schaffen, die Katalysatorwirkung besitzen konnte. Wir haben diesen Fall durch Verwendung eines Rohres aus gesinterter Tonerde verwirklicht. Über die Zusammensetzung des hierbei erhaltenen Reaktionsproduktes unterrichtet die nachstehende Tab. 1 (Versuch 9).

Als günstige Lösung erwies sich schließlich die Ausfüllung des Reaktionsraumes mit Bimsstein als Katalysatorträger. Abgesehen von der Wandwirkung bedingt naturgemäß das Einbringen eines solchen Füllstoffes auch eine Veränderung der allgemeinen Versuchsbedingungen insofern, als jetzt wegen der Wärmeleitung des Füllkörpers ein geringeres Temperaturgefälle im Gasraum besteht und der Effekt des Abschreckens geringer wird. Es zeigte sich aber, daß trotzdem schon die reine Trägersubstanz einen günstigen Einfluß in bezug auf die Leichtöl-ausbeute bewirkte. Selbstverständlich war hierbei zu berücksichtigen, daß im Bimsstein eine nicht unbedeutende Menge an hochsiedenden Anteilen adsorptiv festgehalten wurde. Dieser

Anteil konnte aber, um Vergleichszahlen zu erhalten, nach Beendigung des Versuchs mit Äther extrahiert und bestimmt werden. Hierbei zeigte sich, daß in der Tat die Anwesenheit des Bimssteins den prozentualen Anteil an Leichtöl im Vergleich zu den hochsiedenden Kohlenwasserstoffen begünstigt. Gleichzeitig wurde beobachtet, daß die Styrolausbeute bei Füllung des Rohres mit Bimsstein anstieg, und zwar von rund 1 auf 4^o/_o. Die Zahlen für derartige Versuche ergeben sich aus Tab. I (Versuche 4, 5, 7, 8).

Es wurde nun auf den Bimsstein als Träger eine größere Zahl der verschiedenartigsten Stoffe aufgetragen und deren Wirkung verfolgt. Folgende Katalysatoren kamen zur Anwendung: Kaliumcarbonat, die Carbonate der Erdalkalien, Zinkcarbonat, Zink- und Bariumcarbonat gemischt, Aluminiumoxyd, Vanadinoxid, Zinkoxyd - Chromoxyd - Gemisch und Bariumcarbonat-Chromoxyd-Gemisch.

Die verschiedenen Katalysatoren zeigen eine durchaus differenzierte Wirkung; die mit ihnen erzielten Ergebnisse sind im allgemeinen gut reproduzierbar. In welcher Weise Menge und Zusammensetzung des Acetyleneers katalytisch beeinflussbar ist, ergibt sich aus der Tab. I. Man sieht, daß sich die sehr geringe Toluol- und Styrolausbeute des Normalversuchs (ohne Katalysator) ganz beträchtlich, und zwar optimal auf das 4-fache bzw. 7-fache steigern läßt. Verglichen an den Resultaten der älteren Autoren ist durch diese Versuche mit ihren hohen Ausbeutezahlen die Acetylenkondensation als Darstellungsmethode bestimmter aromatischer Kohlenwasserstoffe in ein neues Stadium eingetreten.

3. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte

Bei unseren ersten Versuchen war, ebenso bei denen früherer Autoren, festgestellt worden, daß in den niedriger siedenden Anteilen des Acetyleneers in der Hauptsache Benzol, daneben in recht bescheidener Menge Toluol, Styrol und Xylol vorhanden sind. Die katalytisch beeinflusste Kondensation führt, wie schon gesagt, zu einer erheblichen Steigerung der Ausbeute an Toluol und Styrol. Diese erreicht in den Versuchen mit Al_2O_3 , K_2CO_3 , BaCO_3 und V_2O_5 als Kontaktsubstanzen Werte von 10^o/_o Toluol und 7^o/_o Styrol. Auch das

Xylol ist jetzt reichlicher vorhanden (2,5%) und läßt sich im Gegensatz zu unseren ersten Versuchen bequem isolieren. Neu aufgefunden wurde auch Inden (in einer Menge von 3,4% bei Versuch 19) und Mesitylen (3,3% bei Versuch 18).

Daneben haben wir aber erstmalig auch aliphatische ungesättigte Verbindungen fassen können. Bei der fraktionierten Destillation der hinteren (tief gekühlten) Fallen fielen niedrig siedende Fraktionen vom Sdp. 20—25° und 36—40° auf. Ihre Charakterisierung erfolgte durch Dampfdichtebestimmung und Analyse der Brom-Additionsprodukte, wobei sich ergab, daß es sich um Methyl-Allen ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C} : \text{CH}_2$, Sdp. 19°) und Isopren (Sdp. 36—37°) handelte. Da uns daran lag, auch in der Benzolfraktion aliphatische Verbindungen festzustellen, die Isolierung aber wegen ihrer geringen Menge neben der großen Menge Benzol bei nahe beieinander liegenden Siedepunkten nicht gelingen konnte, wurde eine Untersuchung mit Hilfe des Ramanspektrums herangezogen. Herr J. Goubeau-Göttingen hat sich freundlicherweise der Mühe unterzogen, einige Proben ramanspektralanalytisch zu untersuchen¹⁾. Dabei haben sich folgende interessante Resultate ergeben:

In einer 60—100°-Fraktion des Versuchs 9 (hier war der Silitstab mit einem Rohr aus gesinterter Tonerde umgeben) fand sich neben Benzol als Hauptbestandteil noch eine Substanz in einer Menge von schätzungsweise 1—5% mit den charakteristischen Linien 1407 und 1626 cm^{-1} , die für eine ungesättigte Verbindung mit endständiger Doppelbindung sprechen. Aus der Höhe der Doppelbindungslinie 1626 cm^{-1} kann nach Goubeau geschlossen werden, daß es sich um konjugierte Doppelbindungen handelt. Da Styrol nicht in Frage kommt und auch Butadien und Isopren wegen des Fehlens ihrer bekannten Spektren ausscheiden, liegt die Wahrscheinlichkeit nahe, daß es sich um 2,3-Dimethyl-Butadien handelt, auf das einige Linien passen. Mit dem Sdp. 69,5°C gehört dieser Kohlenwasserstoff in diese Fraktion. Seine eindeutige Identifizierung kann allerdings nach dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse von den Spektren der Diene nicht behauptet werden. Es ist möglich, daß auch das Hexatrien (vgl. 1. Mitteilung

¹⁾ Herrn Prof. Goubeau sei auch an dieser Stelle bestens für seine Bemühungen gedankt.

S. 217) ähnliche Linien besitzt. Mit Sicherheit kann nur das Vorliegen einer ungesättigten aliphatischen Verbindung mit konjugierten endständigen Doppelbindungen ausgesprochen werden. Bei einer Probe des Versuchs 14, die bei einer fraktionierten Vakuumdestillation bei 10 mm Druck bei 51—70° überging, und im wesentlichen Styrol enthielt, wurden einige merkwürdige Linien bei 1111 und 1550 cm^{-1} festgestellt, die sich nicht durch bekannte Spektren identifizieren ließen. Aus theoretischen Überlegungen heraus vermutete Goubeau, daß es sich um *m*-Divinylbenzol handle. Es wurde daraufhin das Spektrum von *p*- und *m*-Divinylbenzol aufgenommen und das Ergebnis mit denen der genannten Proben verglichen¹⁾. Hierbei zeigte sich in der Tat die Anwesenheit von geringen Mengen *m*-Divinylbenzol neben Inden, das den Hauptbestandteil dieser Fraktion ausmachte.

Wesentlich war die Feststellung mit Hilfe der Raman-Spektralanalyse, daß in allen in Frage kommenden Fraktionen die Abwesenheit von Substanzen mit 3-facher Bindung erwiesen werden konnte. Diese Erkenntnis ist deshalb wertvoll, weil sie eine Reaktion des Acetylens mit dem Kohlendioxyd nach $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}:\text{C}\cdot\text{COOH}$ und auch nach $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{COOH}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{COOH}$, also die Bildung von Propiolsäure und Acetylendicarbonsäure ausgeschlossen werden konnte. Da das Natriumacetylid $\text{CH}:\text{CNa}$ nach Skosarewsky²⁾ mit CO_2 unter Bildung von propiolsaurem Natrium reagiert, hätte wohl insbesondere bei Anwesenheit geeigneter Katalysatoren auch die freie Säure aus Acetylen und Kohlendioxyd entstehen können. Diese Reaktion läuft aber, wie sich auf Grund der ramanspektrographischen Untersuchungen sagen läßt, nicht ab.

Die nachstehende Tab. 1 unterrichtet in gedrängter Kürze über unsere Ergebnisse, sie gibt über Art und Menge der Reaktionsprodukte des Acetylens bei der pyrogenen Umsetzung im Abschreckrohr unter verschiedenen Bedingungen Aufschluß. Die in den Spalten 4—9 angegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf die erhaltene Menge an Gesamtkondensat. Die Gesamtausbeute in Spalte 3 ist auf das eingesetzte Acetylen berechnet.

¹⁾ Für die Überlassung einer Probe Divinylbenzol bin ich Herrn Prof. H. Staudinger-Freiburg zu Dank verpflichtet.

²⁾ C. 1904, II, 1025.

Tabelle 1

Nr.	Versuchsbedingung	Gesamt- ausbeute %	Benzol %	Toluol %	Xylol %	Styrol %	Mittel- u. Schweröl %	Sonstige Reaktionsprodukte %
1	C_2H_2 allein 4 l/h	61,8	10	0,6	—	—	89,0	—
2	$C_2H_2 + H_2$ 4 l/h	50,5	36	—	—	1	63,0	—
3	C_2H_2 ; p = 60 mm Hg, 4 l/h .	3,7	74	—	4	—	6,0	—
4	$C_2H_2 + CO_2$ 4 l/h	42,2	37,0	2,5	0,7	0,7	59,0	—
5	$C_2H_2 + CO_2$ 4 l/h	48,7	40,4	2,3	1,0	1,4	52,3	—
6	$C_2H_2 + CO_2$ 12 l/h	34,0	36	—	0,5	—	63,5	—
7	$C_2H_2 + CO_2$, Bimstein 4 l/h	27,0	57,5	2,5	2,0	4,0	34,0	—
8	desgl.	24,5	51,5	2,4	1,0	3,6	41,0	—
9	$C_2H_2 + CO_2$; Sintertonerde .	15,0	50,3	—	—	1,3	46,2	Methyl-Allen 1,3 Isopren 0,9
10	$C_2H_2 + CO_2$; Al_2O_3	28,5	62,2	5,9	1,4	5,5	16,8	Methyl-Allen 1,3 Isopren 0,9
11	$C_2H_2 + CO_2$; K_2CO_3	35,4	66,1	5,3	1,7	4,2	19,6	Methyl-Allen 0,7 Isopren 1,2
12	desgl.	25,5	65,0	5,1	1,2	5,1	15,8	Methyl-Allen 0,7 Isopren 1,2
13	$C_2H_2 + CO_2$; $ZnCO_3$	6,9	73,0	8,8	—	—	13,0	—
14	$C_2H_2 + CO_2$; $ZnCO_3 + BaCO_3$	19,1	67	4,6	1,7	6,8	19,9	—
15	$C_2H_2 + CO_2$; $BaCO_3$	13,5	66,6	10,0	2,5	5,0	15,2	—
16	$C_2H_2 + CO_2$; $BaCO_3 + Cr_2O_3$	10,0	68,1	3,1	0,7	3,1	20,7	—
17	$C_2H_2 + CO_2$; $Cr_2O_3 + ZnO$.	18,0	51,3	5,5	2,7	8,5	26,4	Methyl-Allen 2,7 Isopren 0,6
18	$C_2H_2 + CO_2$; V_2O_5	23,8	67,6	6,4	1,4	6,7	8,9	Methyl-Allen 0,7 Isopren 0,5
19	$C_2H_2 + CO_2$; V_2O_5	26,4	66,2	7,9	2,0	6,8	9,1	Methyl-Allen 1,8 Isopren 1,2
20	C_2H_2 allein; V_2O_5	38,5	52,5	5,2	1,7	3,9	30,1	Methyl-Allen 1,0 Isopren 0,7

4. Beschreibung der Versuche

Das in der ersten Abhandlung beschriebene Abschreckrohr hat sich weiter gut bewährt. Wir haben es aber durch eine Ausführung in Quarzglas weiter entwickelt, weil dieses

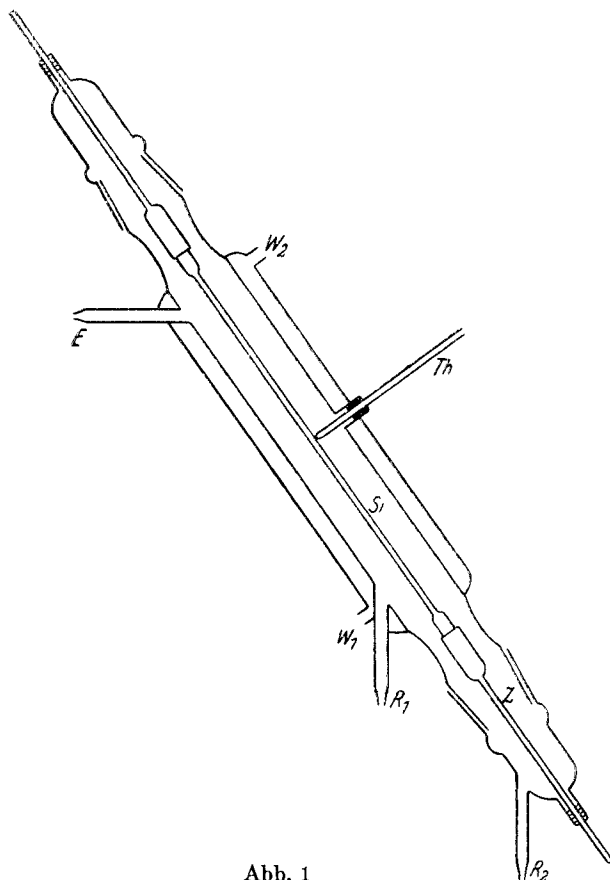


Abb. 1

Material die Möglichkeit eines Einblicks in den Reaktionsraum bietet und es gestattet, die Verschlüsse des Rohres mit Schliffkappen durchzuführen, so daß umständliche Dichtungen in Fortfall kommen und die Wartung bequemer wird. Das Abschreckrohr aus Quarzglas ist in Abb. 1 wiedergegeben. Aus ihr wird ohne weitere Beschreibung Ausführung und Arbeitsweise verständlich. Es bedeutet *S_i* den Silitheizstab, *Z* die Strom-

zuführung aus V2A-Stahl, *Th* das Thermoelementschutzrohr¹⁾, W_1 und W_2 Wasserzu- und abflußstutzen, *E* Einleitungsrohr für das Gasgemisch, R_1, R_2 Abflußrohre des Reaktionsproduktes.

Die ebenfalls schon früher geschilderte Apparatur zur Dampfdichtebestimmung hat eine wesentliche Vervollkommnung erfahren. Die Genauigkeit der Ableseung wurde durch Einbau eines Differentialmanometers nach Huygens mit Brom-Naphthalin über Quecksilber und durch Verwendung von Quecksilberventilen nach Stock an Stelle von Glashähnen

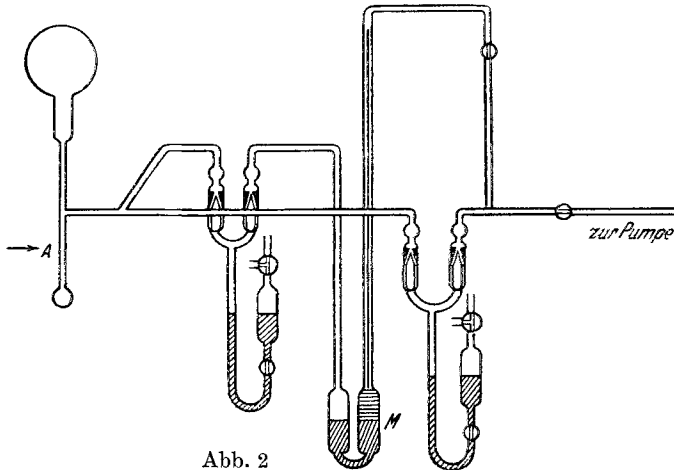


Abb. 2

mit Fettschmierung verbessert. Die Apparatur in ihrer jetzigen Gestalt ist in Abb. 2 dargestellt. Bei *A* wird das Kölbchen mit der abgewogenen Substanz nach Einfrierung mit flüssiger Luft an die Apparatur angeschmolzen. Die Eichung und Messung vollzieht sich ebenso wie bei dem in der 1. Mitteilung auf S. 209 beschriebenen Apparat.

Da wir die Versuche bei ihrer großen Zahl nicht einzeln besprechen können, beschreiben wir den allgemeinen Arbeitsgang wie er *ceteris paribus* bei allen Versuchen zur Anwendung kam.

¹⁾ Die Eichung des Apparates geschah mit ungeschütztem Thermoelement unter direkter Berührung der Lötstelle mit dem Silitstab. Eine Eichkurve gestattete die Umrechnung der mit Schutzrohr gemessenen in die wahren Temperaturen.

Was zunächst die Katalysatoren angeht, so wurden Kaliumcarbonat und Vanadinpentoxyd in Form käuflicher Handelspräparate verwendet, die übrigen durch Fällung aus Salzlösungen mit Natriumbicarbonat bzw. Ammoniak bereitet. Die Mischkatalysatoren kamen in äquimolekularen Mengen zur Anwendung. Die Substanzen wurden in feuchtem Zustande auf den etwa erbsengroßen Bimsstein aufgetragen und dann bei 120° zwölf Stunden getrocknet.

Die Reaktionsprodukte, die sich in der ersten ungekühlten Falle und in den auf -75° gekühlten zwei weiteren Fällen ansammelten, wurden getrennt nach einer Trocknung mit gekörntem Chlorcalcium der fraktionierten Destillation unter Verwendung einer Widmerkolonne unterworfen. Hierbei wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. Die bei 22—26° siedenden Anteile wurden in der Vorlage entweder mit flüssiger Luft ausgefroren, oder unter Ausschluß des Tageslichtes in einer Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff aufgefangen und so bromiert. Die Dampfdichtebestimmung ergab Werte um 53,5 (theor. Wert von C_4H_6 = 54,05). Die Analyse des flüssigen Bromids ergab C = 13,4; H = 1,5%, (theoretisch für $C_4H_6Br_2$: C = 12,85, H = 1,61%). Sdp. des Methylallens 19,5°.

2. 36—40° hatte ein Molekulargewicht von 65,8 (theor. Wert für C_6H_8 (Isopren) = 68). Analyse: C = 88,08%, H = 11,53% (theoretisch für C_6H_8 : C = 88,16, H = 11,84%). Sdp. des Isopren: 34°.

3. 75—84°. Sie erwies sich als Benzol (Sdp. 80°), nach dem Ramanspektrum (s. o.) mit einigen Prozent 2,3-Dimethyl-butadien (Sdp. 69,5°) gemischt.

4. Von 108—115°, bestand aus Toluol (Sdp. 110°).

5. Von 130—137°, enthielt die Xylole.

6. 139—155°, im wesentlichen Styrol (Sdp. 140—141°).

7. 160—168°, Mesitylen (Sdp. 162—164°). Hier wurde auch der Schmelzpunkt zu -59° bestimmt. (Literaturangabe -57,5°).

8. 178—185°, bestand aus Inden (Sdp. 182,2°), Schmelzp. gef. -1° (Literaturangabe -2°), und enthielt nach dem Ramanspektrum daneben kleine Mengen *m*-Divinylbenzol.

9. Unter vermindertem Druck (18 mm) destilliert und bei 92—100° siedend: Naphthalin.

10. 126—130° (18 mm) hatte den Schmelzp. 70° und bestand aus Diphenyl.

11. 150—200° (18 mm) ergab Fluoren, das aus Methanol umkrystallisiert bei 113° schmolz.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Arbeit mit Geldmitteln förderte, sind wir zu großem Dank verpflichtet.